

学校编码: 10384

密级_____

学号: 20520071150977

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

导电聚合物聚三苯胺的合成、表征和电化学
性能

**Synthesis, Characterization and Electrochemistry of
Conducting Polymer Polytripheylamine**

余秋洁

指导教师姓名: 董金峰 教授

郑明森 博士

专 业 名 称: 电化学

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩日期: 2010 年 6 月

2010 年 6 月

Synthesis, Characterization and Electrochemistry of Conducting Polymer Polytripheylamine

A Dissertation Submitted for the Degree of Master Philosophy

By

Qiu-jie She

This work was carried out under the supervision of

Prof. Dong Quan-feng

Dr. Zheng Ming-sen

At

Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian,
P.R. China, June, 2010

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要	I
Abstract	III
第一章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.1.1 超级电容器研究现状.....	2
1.1.2 锂离子电池安全性能的研究现状.....	15
1.2 聚三苯胺材料简介	21
1.2.1 导电聚合物的基本概念.....	21
1.2.2 导电聚合物的电化机理.....	22
1.2.3 聚三苯胺的研究现状.....	24
1.3 本文的研究起因和设想	26
第二章 实验仪器和方法	40
2.1 本文中使用的实验试剂	40
2.2 实验电池的组装	40
2.2.1 原材料的预处理.....	40
2.2.2 电极的制作.....	41
2.2.3 扣式电池的组装.....	41
2.3 材料的测试和表征方法	42
2.3.1 材料的物理化学性质表征方法.....	42
2.3.2 材料的电化学性能测试.....	48
第三章 聚三苯胺正极材料在有机超级电容器中的电化学性能研究	51
3.1 聚三苯胺材料的制备	51
3.1.1 聚三苯胺的制备.....	51
3.1.2 聚三苯胺的物理性能表征.....	52
3.2 聚三苯胺在 1M LiPF ₆ EC: DMC: EMC (v/v/v 1:1:1) 中的电化学性能研究	55
3.2.1 循环伏安测试.....	55
3.2.2 充放电循环测试.....	56

3.2.3	电化学阻抗测试.....	59
3.3	聚三苯胺在 1M LiClO₄ EC: DMC: EMC (v/v/v 1:1:1) 中的电化性能研究	59
3.3.1	循环伏安测试.....	60
3.3.2	充放电循环测试.....	61
	本章小结	63
第四章	炭复合聚三苯胺正极材料在有机超级电容器中的性能研究	65
4.1	炭材料的准备	65
4.1.1	炭气凝胶的制备.....	66
4.1.2	碳纳米管的预处理.....	67
4.1.3	异相沉淀法制备复合聚三苯胺材料.....	67
4.2	活性炭复合聚三苯胺材料性能测试	68
4.2.1	活性炭复合聚三苯胺材料的物理性能表征.....	68
4.2.2	活性炭复合聚三苯胺材料的充放电循环测试.....	72
4.3	碳纳米管复合聚三苯胺材料的充放电循环测试	75
4.3.1	碳纳米管复合聚三苯胺材料的物理性能表征.....	75
4.3.2	碳纳米管复合聚三苯胺材料的充放电循环测试.....	78
4.4	微孔为主的炭气凝胶复合聚三苯胺材料的充放电循环测试	82
4.4.1	微孔为主的炭气凝胶复合聚三苯胺材料的物理性能表征.....	82
4.4.2	微孔为主的炭气凝胶复合聚三苯胺材料的电化性能测试.....	85
4.5	介孔为主的炭气凝胶复合聚三苯胺材料的充放电循环测试	89
4.5.1	介孔为主的炭气凝胶复合聚三苯胺材料的物理性能表征.....	89
4.5.2	介孔为主的炭气凝胶复合聚三苯胺材料的电化性能测试.....	92
4.6	不同炭材料复合聚三苯胺材料的电化性能比较	95
	本章小结	95
第五章	聚三苯胺作为锂离子电池正极材料添加剂对过充安全性能的影响	100
5.1	聚三苯胺作为锂离子电池正极材料添加剂的理论探讨	100
5.2	聚三苯胺作为锂离子电池正极材料添加剂的电化性能研究	101
5.2.1	聚三苯胺材料添加量计算.....	101
5.2.2	聚三苯胺作为添加剂的锂离子电池性能测试.....	102
	本章小结	105
	本文总结和展望	107

1. 本文总结.....	107
2. 未来研究方向.....	108

攻读硕士学位期间的主要论文和成果	109
-------------------------------	------------

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Forward	1
1.1.1 Investigation development of super capacitors	2
1.1.2 The safety problems of Li-ion batteries faced today	15
1.2 The brief introduction of polytriphenylamine.....	21
1.2.1 The basic concepts of conducting polymers.....	21
1.2.2 The principles of conducting polymers	22
1.2.3 Investigation development of polytriphenylamine	24
1.3 Conceive and develop content of the subject.....	26
Chapter 2 Experimental	40
2.1 Reagent	40
2.2 Preparation and assemblage of batteries	40
2.2.1 Pre-treatment of the materials	40
2.2.2 Preparation of eletrode	41
2.2.3 Button cells.....	41
2.3 Testing methods of electrode materials	42
2.3.1 Detection of the physical and chemical properties.....	42
2.3.2 Electrochemicla tests of electrode materials	48
Chapter 3 Research on Electrochemistry of polytriphenylamine as a novel non-aqueous supercapcitor cathode material	51
3.1 Preparation of polytriphenylamine	51
3.1.1 Preparation of polytriphenylamine.....	51

3.1.2	Detection of the physical and chemical properties.....	52
3.2	Research on Electrochemistry of polytriphenylamine in 1M LiPF₆ EC: DMC: EMC (v/v/v 1:1:1)	55
3.2.1	Cycling Voltammetry	55
3.2.2	Galvanostatic charge-discharge.....	56
3.2.3	Electrochemical impedance spectroscopy.....	59
3.3	Research on Electrochemistry of polytriphenylamine in 1M LiClO₄ EC: DMC: EMC (v/v/v 1:1:1)	59
3.3.1	Cycling Voltammetry	60
3.3.2	Galvanostatic charge-discharge.....	61
	Summary	63
Chapter 4	Research on Electrochemistry of carbon and polytriphenylamine compounds as a novel non-aqueous supercapacitor cathode materials.....	65
4.1	Preparation of carbon materials.....	65
4.1.1	Preparation of carbon xerogels.....	66
4.1.2	Pre-treatment of carbon nanotubes.....	67
4.1.3	Prepare PTPAn by heterogeneous precipitation method	67
4.2	Research on Electrochemistry of atived carbon and polytriphenylamine compounds	68
4.2.1	Detection of the physical and chemical properties.....	68
4.2.2	Galvanostatic charge-discharge.....	72
4.3	Research on Electrochemistry of cnts and polytriphenylamine compound	75
4.3.1	Detection of the physical and chemical properties.....	75
4.3.2	Galvanostatic charge-discharge.....	78
4.4	Research on Electrochemistry of carbon xerogels A and polytriphenylamine compounds	82
4.4.1	Detection of the physical and chemical properties.....	82
4.4.2	Galvanostatic charge-discharge.....	85
4.5	Research on Electrochemistry of carbon xerogels B and polytriphenylamine compounds	89

4.5.1	Detection of the physical and chemical properties.....	89
4.5.2	Galvanostatic charge-discharge.....	92
4.6	The compartion of different carbon and PTPAn compounds.....	95
Summery	95
 Chapter 5 PTPAn used as the cathode additive for overcharge		
protection of rechargeable lithium battery		100
5.1	The principles of PTPAn used as the cathode additive.....	100
5.2	Reserch on PTPAn used as the cathode additive	101
5.2.1	The additive quantum calculation of PTPAn	101
5.2.2	Testing PTPAn used as the cathode additive.....	102
Summery	105
Summery of result, conclution and future work.....		107
1.	Summery of thesis	107
2.	Suggestion of future work	108
Publication during Master study		109

摘要

能源在人类的发展历史中发挥着重要的推动作用，是整个人类生存和发展的重要基础，化学电源是储存电能的最好设施。导电聚合物作为一种重要的电极材料，在电化学器件的发展应用中发挥重要作用，聚三苯胺（PTPAn）既具有类似聚对苯（PPP）的导电骨架，又具有聚苯胺（PAni）的单元结构，具备提供高的能量密度和功率密度的可能性。

本文通过化学方法合成了聚三苯胺材料，测试了其作为有机体系超级电容器正极材料的电化学性能；通过异相沉淀法制备了不同炭材料与聚三苯胺材料的复合物，测试了其作为有机体系超级电容器正极材料的电化学性能。将聚三苯胺材料作为锂离子电池正极材料的过充保护添加剂进行了研究。结果表明：

使用 ClO_4^- 作为掺杂脱掺杂的阴离子，与 PF_6^- 作为阴离子的电容器相比，0.5 C 容量较低，倍率测试中容量衰减较快，充放电循环测试表现也比较差。在 0.5 C (54.5 mA g^{-1}) 的倍率下，PTPAn 容量分别达到了 88.5 mAh g^{-1} 、 78.8 mAh g^{-1} ，活性材料利用率达到 81.2% 和 72.3%，后者容量表现低。倍率测试中，PTPAn 在 1M LiClO_4 的 EC/DMC/EMC (v/v/v 1:1:1) 容量衰减快；10 C 循环测试中，相比于在 1M LiPF_6 的 EC/DMC/EMC (v/v/v 1:1:1) 充放电循环性能差。

复合材料的性能与所复合的炭材料比表面积直接相关，比表面积最大的活性炭与聚三苯胺材料的复合物表现出最优异的性能，活性炭比例占 50% 的复合材料样品 A3，0.5 C 倍率时充放容量达到 105.5 mAh g^{-1} ，材料的利用率为 96.8%，在 10 C、20 C、40 C 的大倍率下进行的长循环测试中，表现出优异的大电流充放的性能，初始容量较大，在 1000 周的循环后仍能维持 74.3 mAh g^{-1} 的容量，表现出优异的大倍率长循环性能。

聚三苯胺材料起到了过充保护的作用。添加 PTPAn 的电池，与未添加时相比较，在 3-4.2 V 的电压范围内，容量出现了 10% 的下降，但循环性能稳定，总体来说未造成大的不良影响。

3-4.8V 的过充条件下，未添加 PTPAn 的电池容量迅速衰减，50 周后容量仅为 51 mAh g^{-1} ；添加 PTPAn 的电池维持了较好的稳定性，与未添加 PTPAn 的电

池相比较，容量未出现大的衰减，循环 50 周后，容量仍维持在 100 mAh g^{-1} 左右。

关键字：聚三苯胺 (PTPAn)； 有机体系超级电容器； 导电聚合物； 正极材料
过充添加剂；

厦门大学博士论文摘要库

Abstract

Super capacitors provide really high power density, while Li-ion batteries provide high energy density. Both of them are probably the most important next generation energy storage devices.

Electroactive conducting polymers are a large family of the molecules capable of high-rate storage and delivery of power because of their high electronic conductivity and feasible rapid electrochemical kinetics, have been investigated as positive electrode materials for electrochemical batteries or supercapacitors.

In this work, polytriphenylamine (PTPAn) was synthesized. PTPAn and carbon compounds were prepared by heterogeneous precipitation method. PTPAn is also used as the cathode additive which can absorb the anions in the electrolyte at high voltage and lead to the increase of resistance of electrolyte and shut down of batteries when the batteries are overcharged.

As a novel super capacity cathode material, in 1M LiPF₆ EC/DMC/EMC (v/v/v 1:1:1) PTPAn can reach a high capacity of 88.5 mAh g⁻¹ at a rate of 0.5 C. The capacity of PTPAn at rate testing. In 1M LiClO₄ EC/DMC/EMC (v/v/v 1:1:1) PTPAn can reach a high capacity of 78.8 mAh g⁻¹ at a rate of 0.5 C, which gives a even bad performance compared with PTPAn in 1M LiPF₆ EC/DMC/EMC (v/v/v 1:1:1).

The performance of as-prepared compounds were contacted with specific area of carbon materials. Compared with other carbon materials, activated carbon has the largest specific area. Sample A3, which had 50% activated carbon, can reach a high capacity of 105.5 mAh g⁻¹. The compounds have a good performance at rate testing. At a very high rate of 40 C, A3 can deliver a capacity of 78.8 mAh g⁻¹ after 1000th cycle.

PTPAn is also used as the cathode additive. The results show that there is a little influence of capacity which drops by 10% in the voltage of 3-4.2 V compare with that of pure LiCoO₂, however the adding of PTPAn does not affect the cycling performance of battery, which indicates the additive does nothing harmful to the

system.

In the high voltage range of 3-4.8 V, the capacity of batteries without PTPAn fades very fast to 51mAh/g over 50 cycles, the batteries adding PTPAn show better stabilization which has a capacity of 100mAh/g over 50 cycles.

Key words: polytriphenylamine; non-aqueous supercapacitor; conducting polymer; cathode additive;

第一章 绪论

1.1 引言

能源在人类的发展历史中发挥着重要的推动作用,是整个人类生存和发展的重要基础。能源技术的每一次创新突破都带来生产力的巨大发展,给社会变革造成重大而深远的影响。

工业革命以来,人口不断增加,化石燃料的消耗以惊人的速度增长。以工业化和城市化为主要特征的现代社会深深地依赖于廉价的煤炭、石油和天然气等化石燃料,并把它们作为世界经济和社会发展的关键物质基础。1860 年时,世界全年的能耗仅为 5×10^{12} 千瓦时,而目前世界全年的能耗却高达 1.4×10^{14} 千瓦时,相差 28 倍。进入 20 世纪以后,地球上的人口增长了 4 倍,但能源消耗却增加了 16 倍。这其中,能源消耗的 80 % 来自于煤炭、石油和天然气。由于世界经济的迅速发展,从而使世界能源消耗越来越多,而且越来越迅速,特别是石油的消耗量巨大,这对煤炭、特别是石油的开发造成巨大的压力,地球已经不堪重负。据专家估算,世界天然气大约还可开采 60 多年;煤炭大约还可开采 100 多年;石油大约还可开采 40 多年。目前,人类面临着前所未有的化石能源危机。不仅如此,化石能源的使用还伴随着巨大的环境负外部性,燃烧化石能源还造成二氧化碳超量排放,形成温室效应,严重地破坏了地球的生态危机和环境恶化。

能源枯竭和环境污染的压力,迫使人们把目光投向寻找可再生的清洁能源。核能和水力发电已经在部分国家取得了能源供应的主要地位,而太阳能、风能、潮汐能等新的能源形式方兴未艾,有着广阔的发展前景。可以转化为电能和资源很多,但电能要扩大应用场合必须解决储能问题,化学电源是储存电能的最好设施^[1]。在二次电源方面,技术已经十分成熟的铅酸蓄电池、镍氢电池以及新兴的,锂离子电池以及超级电容器都极大方便了人类的生活^{[2] [3]}。图 1-1 比较说明了超级电容器与物理电容、锂离子电池及燃料电池等其他储能装置的特点^[4]。

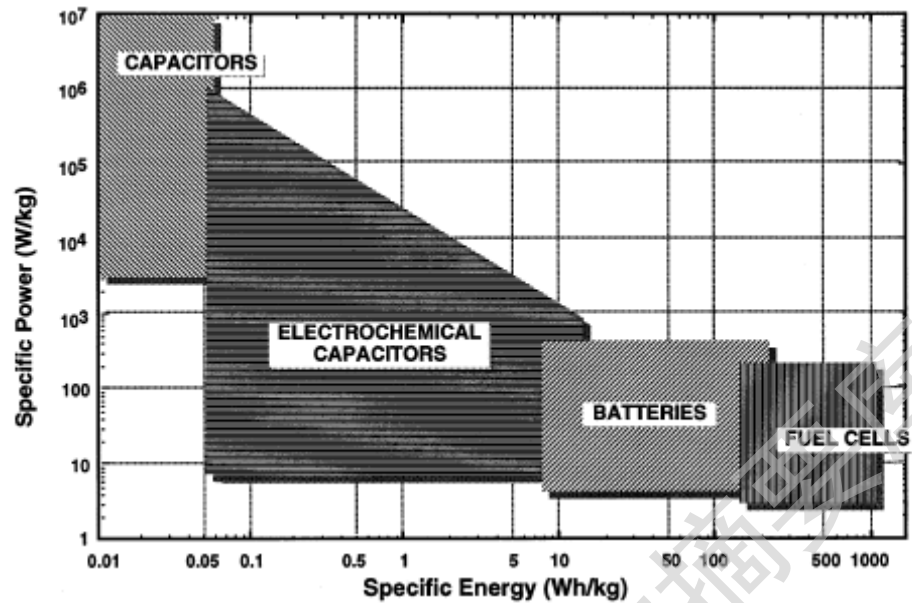


图 1.1 几种储能装置的 Ragone 比较图

Fig. 1.1 Ragone plots of devices

二次电源体系中，超级电容器具有充电时间短（可在数分钟甚至数秒内放电），充放电效率高（几乎可以达到 100%），循环寿命长（可循环万次以上），高低温性能良好的优点使得它能够在风力、太阳能发电储能系统、不间断电源、备用电源、低温启动电源、便携电子设备、电力系统的合闸、军事领域的激光和电磁脉冲武器等大功等诸多方面有广泛应用，并成为电动汽车的备选动力系统^[5-8]。

另一方面，锂离子电池具有以下优点：质量轻、体积小、能量密度大、使用寿命长和无污染。基于这些特点，锂离子电池目前在整个电源系统中特别受青睐，自投入市场以来一直保持快速发展，目前已在小型二次电池市场中占据了最大的份额，并且已经开始在动力、储能等大容量电池领域得到应用^[2]。但在锂离子电池发展迅猛的同时也显露出如成本较高、安全性欠佳等不足。为此，全球的科技界和工业界都在大力完善锂离子电池的相关技术，研究和开发锂离子电池新材料、新体系，提高性能，降低成本^[1~4]。

1.1.1 超级电容器研究现状

1.1.1.1 超级电容器的发展与应用

超级电容器，是指一种根据电化学双电层原理或化学氧化还原可逆反应来存储电荷的新型储能器件，介于传统静电电容器与电池之间，兼有常规电容器功率

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库